

بررسی استفاده از پوست بادام مغناطیسی شده با نانوذرات آهن در حذف نیترات از محیط های آبی: مطالعه ایزوترم جذب

محسن اربابی^۱، سارا همتی^{۱*}، شهرام رایگان^۲، مرتضی سدهی^۳، عباس خدابخشی^۱، عبدالمجید فدایی^۱

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۲گروه متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران؛

^۳گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۲۷

چکیده:

زمینه و هدف: یکی از شایع ترین آلاینده های محیط زیست که در آب های زیرزمینی و سطحی وجود دارد نیترات است. غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی سبب بیماری هایی مثل متهموگلوبین در کودکان، سرطان معده و سقط جنین می شود. هدف از این مطالعه بررسی ایزوترم جذب کربن پوست بادام فعال شده با نانو ذرات مغناطیسی آهن و بررسی کارایی آن در حذف نیترات از محیط های آبی بوده است.

روش بررسی: این مطالعه به روش تجربی انجام گرفت. مرفولوژی جاذب سنتز شده با استفاده از روش های FESEM و BET مورد آنالیز قرار گرفت. پارامترهای موثر بر فرایند جذب یون نیترات از جمله pH (۴-۸)، میزان جاذب (۱-۲۵ گرم در لیتر)، غلظت اولیه یون نیترات (۲۵-۴۰۰ میلی گرم در لیتر) و زمان تماس (۱۰۰-۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از روش تاگوجی جهت تعیین حجم نمونه و آنالیز آماری استفاده شد.

یافته ها: یافته های حاصل از روش های FESEM و BET تأیید کرد که نانوذرات مغناطیسی آهن در جاذب سنتز شده دارای اندازه متوسط ۲۷-۲۳ nm و سطح ویژه برابر با ۱۰۵/۴۸ m²/g بوده است. نتایج نشان داد که در pH بهینه برابر با ۴ و زمان تعادل ۲۰ دقیقه، کارایی جذب با افزایش مقدار جاذب تا ۱ g/l و کاهش غلظت اولیه یون نیترات افزایش یافت (۸۵/۸۶±۴/۶٪). نتایج ایزوترم تعادلی نشان داد که فرایند جذب نیترات از ایزوترم لانگمیر (R²=۰/۹۲۴) پیروی می کند.

نتیجه گیری: یافته ها نشان دادند که پوست بادام فعال شده با نانو ذره آهن از توانایی مطلوبی در حذف یون نیترات از محلول های آبی برخوردار است؛ بنابراین با استفاده از این فناوری نسبتاً راحت و ساده، می توان گام موثری را در حذف نیترات آب ها برداشت.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، بادام، ایزوترم جذب، نانو ذرات مغناطیسی، نیترات.

مقدمه:

به راحتی به درون خاک و آب های زیرزمینی نفوذ می کند، از این رو شاخص آلودگی آب های زیرزمینی است (۴،۳). ترکیبات نیتروژنی مانند نیترات، نیتريت و آمونیوم، باعث مشکلات شدید زیست محیطی از جمله اتریفیکاسیون می شوند. غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی به طور بالقوه باعث ایجاد مشکلات سلامتی از

آلودگی نیترات در آب های آشامیدنی در سراسر جهان یک نگرانی عمده است (۲،۱). دفع نادرست و غیر بهداشتی فاضلاب های خام انسانی، صنعتی و کشاورزی و دفع زباله های صنعتی و شهری به صورت نامناسب موجب ورود یون نیترات به منابع آبی شده است. یون نیترات حلالیت بالایی در آب دارد و

در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا نانو ذرات جداسازی آن ها از محلول به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات است؛ بنابراین پراکندگی و تولید آلودگی ثانویه از مشکلات اساسی این سیستم هاست (۱۹-۱۷)؛ لذا مغناطیسی بودن جاذب سنتز شده می تواند راه حل مناسبی در جهت رفع بسیاری از این مشکلات باشد (۱۸). ایزوترم های جذب رابطه های ریاضی اند که میزان ماده جذب شده روی سطح را نشان می دهند. مهم ترین مدل های جذب شامل ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و بت هستند (۱۰، ۲۰). در این تحقیق ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ بررسی گردید. هدف از این مطالعه بررسی ایزوترم جذب کربن پوست بادام فعال شده با نانو ذرات مغناطیسی آهن و بررسی کارایی آن در حذف نیترات از محیط های آبی بوده است. در این مطالعه ویژگی های جاذب سنتز شده، ایزوترم ها و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، زمان تماس، مقدار اولیه جاذب و غلظت اولیه نیترات بر روی فرایند حذف، مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی:

مطالعه حاضر از نوع تجربی است. کلیه مواد استفاده شده در تهیه محلول ها، استانداردها و جاذب از شرکت مرک تهیه شدند. برای تهیه کربن فعال، ابتدا پوست بادام (از نوع پوست سخت) با استفاده از آسیاب خانگی تا حد امکان خرد شد و به منظور رفع ناخالصی و همچنین فعال سازی شیمیایی به مدت ۲۴ ساعت داخل اسید فسفریک با درصد وزنی ۵۰٪ و به نسبت ۱ به ۱ قرار داده شد؛ سپس نمونه های پوست بادام با آب مقطر شست و شو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک گردید (۲۳-۲۱). به منظور تهیه کربن، نمونه های خشک شده به مدت یک ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس در کوره قرار داده شدند (۲۴). کربن حاصل در هاون چینی کوبیده شد و از الک های استاندارد با مش ۳۰ و ۱۰۰ الک گردید و پودری یکنواخت به دست آمد (۲۱).

جمله سندرم کودک آبی در نوزادان و سرطان معده در بزرگسالان می شود (۲، ۱). بر این اساس سازمان جهانی بهداشت WHO (World Health Organization) حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب شرب را 50 mg/l بر حسب نیترات در نظر گرفته است (۴، ۵). روش های حذف نیترات شامل تبادل یونی، اسمز معکوس (۶)، الکترودیالیز (۷)، انعقاد الکتریکی، نانوفیلتراسیون و کاهش شیمیایی می باشد (۸). با این حال، هریک از این روش ها دارای محدودیت ها و مشکلاتی هستند. برای مثال روش اسمز معکوس همانند سایر روش ها نمی تواند نیترات را حذف کند و تنها آن را از آب به پساب انتقال می دهد (۴). استفاده از راکتورهای بیولوژیکی مهم ترین تکنیک قابل قبول در تصفیه ی غلظت بالای نیترات می باشد، به همین دلیل بیشتر در مورد فاضلاب ها انجام گرفته و در فرآیندهای تصفیه آب به دلیل نیاز به سوبسترای آلی و همچنین نیاز به نگهداری و مراقبت بالا از سیستم، نامطلوب می باشد (۹، ۱۰). امروزه استفاده از فرآیند جذب سطحی و فناوری نانو، به دلیل ویژگی های منحصر به فرد نانو ذرات در مقایسه با جاذب های متداول استفاده، جهت حذف برخی از آلاینده ها از جمله یون نیترات از منابع آبی رو به افزایش است (۱۰، ۱۱). در حقیقت وجود نسبت سطح به حجم بسیار بالا و کوچکی بیش از حد این مواد آن ها را از سایر مواد متمایز نموده است (۱۲، ۱۳). فرآیند جذب سطحی، فرآیند جذب اتم ها یا مولکول های موجود در یک مایع یا گاز در تماس با یک سطح جامد است. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می گیرد (۱۴). در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی موثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب شده و جسم جاذب دارد. کربن فعال متداول ترین جاذب به کار رفته برای تصفیه آب و فاضلاب است، اما به دلیل قیمت بالا و کاهش ۱۰ الی ۱۵ درصدی آن طی تولید مجدد، توجه محققین را برای تهیه جایگزینی برای این ماده با جاذب های کم هزینه تر به خود جلب کرده است (۱۵، ۱۶). مشکل اصلی

آزمایش ها در سرعت همزن ۱۲۰ rpm و در ارلن مایر ۲۵۰ سی سی انجام گرفت. حجم محلول مورد استفاده ۱۰۰ سی سی در نظر گرفته شد. از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرومتر (استات سلولز) به منظور جداسازی جاذب از محلول ها استفاده شد. میزان نیترات باقی مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 با طول موج ۲۹۶ نانومتر قرائت گردید (۲۶).

میزان یون نیترات جذب شده از تفاوت بین غلظت اولیه و غلظت بعد از تماس با جاذب محاسبه گردید. از غلظت های تعادلی به دست آمده برای محاسبه ظرفیت تعادلی جذب یون نیترات مطابق با رابطه (۱) استفاده گردید:

رابطه (۱)

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

در رابطه بالا، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_0 غلظت اولیه بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است (۹).

ایزوترم های جذب تابعیت توزیع تعادلی جذب را با غلظت ماده جذب شونده در محلول (در دمای ثابت) نشان می دهند. ایزوترم ها به طور معمول با در نظر گرفتن مکانیسم های جذب، اندازه گیری داده ها و استفاده از تجزیه و تحلیل رگرسیون به دست آمده اند. مهم ترین مدل های جذب شامل مدل خطی لانگمیر، فروندلیچ، تمکین، بت، داینین-رادوشکویچ، توث و ... می باشند. ایزوترم ها به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب می پردازند و نقش اساسی در بهینه سازی مصرف جاذب را دارند. تعادل جذبی هنگامی اتفاق می افتد که مقدار یون نیترات جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار یون نیترات واجذب شده باشد (۲۷، ۲۸). در این مطالعه دو مدل جذبی لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند.

ایزوترم لانگمیر نظریه جذب به صورت پیشرفته است و بر اساس فرضیات علمی ساده استوار است:

فعال سازی کربن تهیه شده با ذرات آهن به وسیله محلول های کلرید فریک و سولفات آهن انجام شد. به این صورت که ۲۰ گرم از سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و با محلول کلرید فریک ($FeCl_3$) که از ۹۶٪ به بالا از آن در ۱۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر به دست آمده بود، مخلوط شد و به صورت سریع در دمای ۶۰-۷۰ درجه سلسیوس هم زده شد. ۵۰ گرم از کربن فعال تهیه شده با ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. سپس محلول کربن تهیه شده با محلول کلرید و سولفات آهن ترکیب شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به آرامی هم زده شد. برای رسیدن pH سوسپانسیون به حدود ۱۰-۱۱ از محلول ۱۰ مولار سدیم هیدروکسید استفاده شد. پس از تنظیم pH سوسپانسیون ۶۰ دقیقه هم زده شد و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. پس از آن، محلول رویی سوسپانسیون دور ریخته شد و سوسپانسیون چند بار با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شد. سپس سوسپانسیون حاصل از فیلتر خلا عبور داده شد و در آن ۵۰ درجه سلسیوس خشک گردید. به این ترتیب کربن پوست بادام با نانو ذرات آهن فعال شد. جاذب سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی بوده به گونه ای که توسط یک آهنربای معمولی جذب می شد (۲۳).

محلول استوک (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از نمک نیترات پتاسیم (۰/۷۲۱۸ گرم) طبق کتاب روش های استاندارد تهیه شد (۲۵)؛ سپس استانداردهایی با غلظت ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم در لیتر از محلول استوک ساخته شدند. مقادیر ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۱ گرم از جاذب سنتز شده به منظور بررسی اثر جاذب و همچنین زمان های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه به منظور بررسی اثر زمان تماس بر فرآیند جذب در نظر گرفته شدند (۲۶). مقادیر pH محلول توسط اسید سولفوریک (۰/۱ H_2SO_4) نرمال و یا هیدروکسید سدیم (۰/۱ $NaOH$) نرمال به میزان مورد نیاز، یعنی ۷، ۶، ۵، ۴ و ۸ تنظیم گردید (۲۳). کلیه

k_f و n نیز ثابت های فروندلیچ وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند که از رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log c_e$ به دست می آیند. در این معادلات q_e مقدار نیترات جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، C_e غلظت نیترات جذب شده در زمان تعادل (mg/g) و q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) می باشد. مقدار $\frac{1}{n}$ در معادله فروندلیچ توصیف کننده نوع ایزوترم فروندلیچ می باشد. بدین صورت که مقادیر $\frac{1}{n}=0$ ، بیانگر جذب برگشت ناپذیر، مقادیر $0 < \frac{1}{n} < 1$ و $\frac{1}{n} > 1$ به ترتیب بیانگر جذب مطلوب و نامطلوب هستند (۳۳،۳۲،۹).

در این پژوهش از روش آماری تاگوچی استفاده شد. به صورتی که به ازای هر غلظت آلاینده ۲۵ نمونه تهیه شد که با احتساب ۵ غلظت و دو بار تکرار آزمایش برای اطمینان از صحت داده ها در کل ۲۵۰ عدد آزمایش انجام شد. در این مطالعه تأثیر سطوح عامل زمان تماس، مقدار اولیه جذب و pH بر روی فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهینه به دست آمده سه بار تکرار گردید و نتایج نهایی به صورت میانگین گزارش شد. آنالیز و تفسیر داده ها با استفاده از نرم افزار مینی تب و آزمون ANOVA انجام شد. همچنین برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل استفاده شد. مشخصه یابی جذب تهیه شده با کمک آزمایش (Brunauer Emmett Teller= BFT) بررسی شد؛ همچنین مرفولوژی و توزیع اندازه ذرات جذب توسط عکس های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Field Emission Scanning Electron Microscopy= FESEM) مورد بررسی قرار گرفت (۲۳،۲۲).

یافته ها:

نتایج حاصل از این مطالعه در رابطه با اثر pH محلول های آبی در راندمان حذف نیترات با جذب سنتز شده، اثر مقدار جذب سنتز شده بر میزان کارایی حذف، اثر زمان تماس بر میزان راندمان حذف و اثر غلظت اولیه یون نیترات بر راندمان حذف به ترتیب در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است.

جذب روی تعداد معینی از جایگاه ها صورت می گیرد. فرآیند جذب تک لایه است به این معنی که تنها یک لایه از ماده جذب شونده می تواند بر روی جاذب قرار گیرد. سطح جاذب همگن است و همچنین هیچ گونه بر همکنشی بین مولکول های جذب شونده روی نمی دهد (۲۹،۲۸). معادله خطی مدل لانگمیر به صورت رابطه (۲) نوشته می شود.

رابطه (۲)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L C_e} + \frac{1}{q_m}$$

در این معادله q_m و k_L ثابت های لانگمیر می باشند که از رسم نمودار $\frac{1}{q_e}$ در مقابل $\frac{1}{C_e}$ به دست می آیند. در مدل لانگمیر فاکتور بدون بعد R_L به نام پارامتر تعادل نوع مطلوبیت فرآیند جذب را نشان می دهد (رابطه ۳) (۳۰).

رابطه (۳)

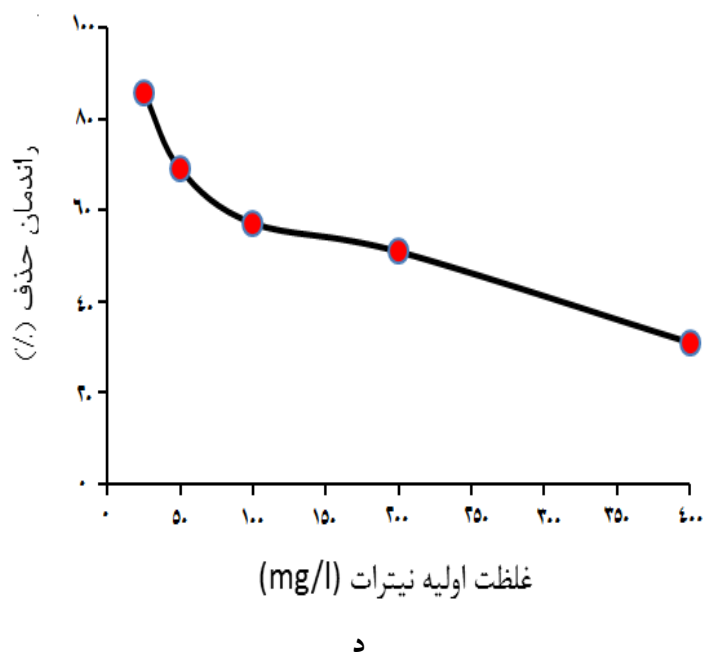
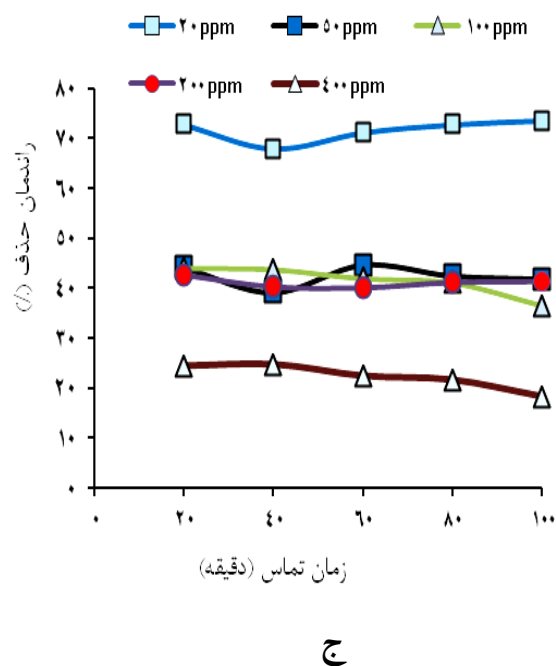
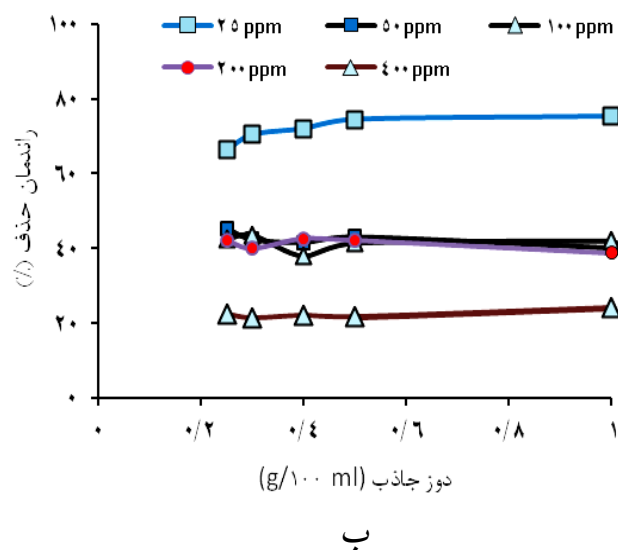
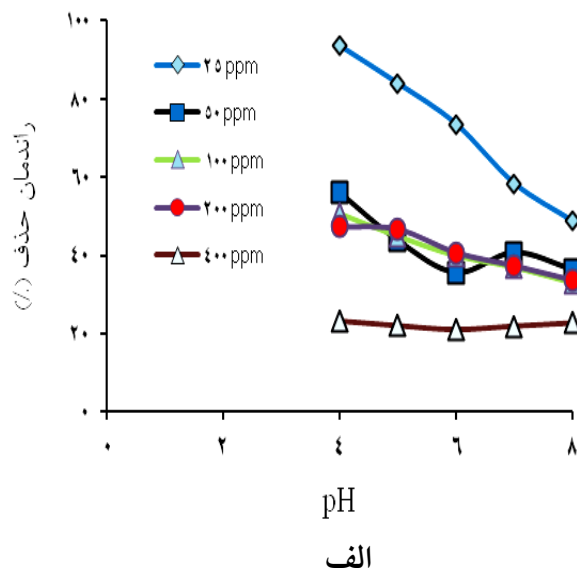
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

فرآیند جذب می تواند مناسب ($0 < R_L < 1$)، نامناسب ($R_L > 1$)، خطی ($R_L = 1$) و غیر قابل بازگشت ($R_L = 0$) باشد.

ایزوترم فروندلیچ به صورت تجربی به دست آمده است و در طیف وسیعی از مواد که دارای سطح ناهمگنی هستند، کاربرد دارد. مکان های جذب در این ایزوترم به طور کامل همگن نبوده و مقدار کل ماده جذب شده بر تمامی انواع مکان های جذب یکسان است. این معادله بر این فرض استوار است که با افزایش پوشش سطحی، انرژی جذب سطحی به صورت لگاریتمی کاهش می یابد که این مساله ناشی از ناهمگنی سطح است. فرم خطی رابطه فروندلیچ به صورت رابطه (۴) نوشته می شود (۳۱،۹).

رابطه (۴)

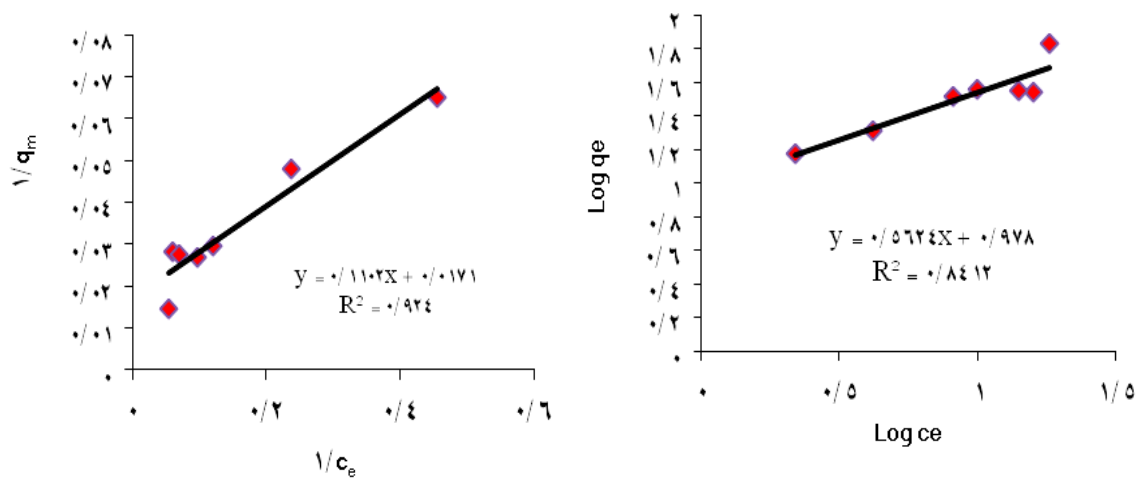
$$\log q_m = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$



نمودار شماره ۱: الف) تأثیر pH بر راندمان حذف نیترات؛ **ب)** تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف نیترات؛ اثر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات؛ تأثیر غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف (دوز اولیه جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۲۰ دقیقه، pH=۴)

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب است. ایزوترم جذب به منزله ی فاکتور اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف جاذب مدنظر است (۳۴). در این مطالعه دو

ایزوترم جذبی لانگمیر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. مقدار q_m و K_L برای ایزوترم لانگمیر به ترتیب برابر $58/47 \text{ mg/g}$ و $0/155$ به دست آمد.



نمودار شماره ۲: مدل های ایزوترمی لانگمیر (الف) و فروندلیچ (ب) بر روی راندمان حذف

تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. قسمت های سفید رنگ موجود در تصویر نشان دهنده ی ذرات آهن نانومتری موجود در جاذب می باشد.

در این مطالعه سطح ویژه جاذب سنتز شده با استفاده از آزمایش BET برابر با $105/480 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین گردید. تصویر FESEM جاذب سنتز شده در



تصویر شماره ۱: تصویر FESEM از پت بادام فعال شده با نانو ذره آهن

بحث:

شکل و اندازه ی نانو ذرات آهن موجود در جاذب سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی (FESEM) تعیین شد. نتایج آنالیز FESEM نشان داد که فعال سازی جاذب با نانو ذرات آهن مغناطیسی به خوبی صورت گرفته است. همچنین اندازه ذرات آهن موجود در جاذب سنتز شده در حد ۲۷-۲۳ نانومتر تعیین شد. در این مطالعه با توجه به نمودار شماره ۱ با افزایش pH از ۴ به ۸ میزان جذب یون نیتрат کاهش یافته است و مقدار pH برابر ۴ به عنوان pH بهینه تعیین شد. سطوح جذب در pH پایین و در حضور یون های H^+ آنیون های نیترات را بهتر جذب می کند. علت کاهش بازده جذب نیترات در pH های بازی را می توان افزایش غلظت یون هیدروکسید در محلول و جایگزینی آن در جایگاه های جذب سطحی جاذب به جای یون نیترات دانست (۳۵). نتایج به دست آمده با نتایج مطالعه Bhatnagar و همکاران مطابقت داشت (۳۶). در مطالعه انجام شده توسط ابراهیمی و همکاران pH بهینه جذب نیترات برابر با ۷ تعیین شد که در مقایسه با کربن بادیام فعال شده خیلی بیش تر می باشد (۳۷). در این مطالعه با افزایش دوز جاذب به دلیل زیاد بودن مساحت سطح جاذب و در نتیجه افزایش تعداد جایگاه های جذب سطحی، درصد جذب نیترات افزایش یافته است؛ بنابراین مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر به عنوان مقدار جاذب بهینه تعیین شد. در کاربردهای واقعی باید کمترین مقدار جاذب که درصد حذف مطلوبی ارائه می دهد، انتخاب گردد. کاکاوندی و همکاران در مطالعه خود گزارش کردند که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیترات افزایش می یابد (۳۸)؛ همچنین نتایج مشابهی توسط سعیدی و همکاران گزارش شده است (۲۶). با افزایش غلظت نیترات از ۲۵ به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف کاهش یافت. در حقیقت با افزایش غلظت اولیه نیترات تعداد آنیون های در حال رقابت

برای قرارگیری در جایگاه های جذب افزایش می یابد و مکان های فعال جاذب اشباع می گردد. در مطالعه Sohn و همکاران کاهش در جذب نیترات برای غلظت های بالای نیترات به علت کمبود سایت های فعال لازم گزارش شده است (۴). در بررسی اثر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات مشاهده گردید. در ۲۰ دقیقه اول تماس، بیش ترین میزان جذب انجام می گیرد (۸۵٪) و بعد از آن با طولانی تر شدن زمان تماس تأثیری در راندمان حذف مشاهده نمی شود؛ بنابراین این زمان را می توان برابر با زمان تماس بهینه و زمان ماند تعادلی در نظر گرفت. مطالعه انجام شده توسط ناصری و همکاران نشان داد که جذب نیترات در دقایق اولیه با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان مقدار جذب کاهش می یابد (۳۹). Ozmen و همکاران در حذف کاتیون های فلزی از محلول های آبی با نانو ذرات مگنتیت به این نتیجه رسیدند که سرعت جذب بسیار سریع و جذب تعادلی برای همه فلزات در عرض چند دقیقه صورت می گیرد (۲۵). در مطالعه Bhatnagar و همکاران، حذف نیترات با زمان افزایش یافته است (۳۶). نمودار شماره ۲ نشان دهنده ی نتایج ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ است. مقایسه مقادیر R^2 نشان داد که فرآیند جذب از مدل لانگمیر به دلیل R^2 بالا (۰/۹۲۴) تبعیت می کند. به این معنی که جذب یون نیترات در مکان های همگن خاصی رخ می دهد و یک جذب سطحی تک لایه روی سطح جاذب سنتز شده اتفاق می افتد. این نتایج با مطالعه ی Chatterjee و همکاران و صفدری و همکاران همخوانی ندارد. به طوری که در مطالعات آن ها جذب نیترات از ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده بود (۴۱،۴۰). در مطالعه ی حاضر حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۵۸/۴۷ mg/g حاصل شد؛ همچنین مقدار به دست آمده از $n/1$ در مدل فروندلیچ بین

$0 < \frac{1}{n} < 1$ بوده که نشان دهنده ی جذب سطحی مطلوب می باشد. از طرفی دیگر در مدل لانگمیر مقدار $RL = 0/006$ محاسبه شد که بین صفر و یک بوده و بیانگر جذب مطلوب است (۳۰).

نتیجه گیری:

در این پژوهش کربن پوست بادام با نانو ذرات مغناطیسی آهن فعال شد و از آن برای حذف نیترات از محیط های آبی استفاده گردید. نتایج حاصل از تکنیک FESEM، وجود ذرات آهن نانومتری در جاذب سنتز شده را تأیید می کند. شرایط بهینه جذب در این مطالعه عبارتند از: pH برابر ۴، غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر نیترات، زمان تماس ۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر. حداکثر کارایی حذف در این شرایط ۸۵/۸۶٪ بود. با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) می توان نتیجه گرفت که داده های تعادلی جذب از ایزوترم لانگمیر پیروی می کند که بیانگر جذب نیترات به صورت تک لایه ای روی سطح همگن پوست بادام فعال شده می باشد. همچنین مقدار R_L و $\frac{1}{n}$ به ترتیب برابر ۰/۰۰۶ و ۰/۵۶۲۴ محاسبه شد که بیانگر جذب مطلوب است. در این مطالعه کارایی حذف با افزایش

غلظت اولیه نیترات از ۲۵ به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر به علت اشباع شدن سطح جاذب در اثر رقابت آنیون های نیترات کاهش یافت. با توجه به استفاده وسیع از انواع مختلف کربن فعال پودری به منظور حذف آلاینده های سمی از محلول های آبی، مغناطیسی نمودن آن ها با ذرات آهن با هدف جلوگیری از پخش شدن ذرات کربن فعال و تسریع در جداسازی بعد از فرآیند جذب، می تواند به عنوان یک روش قابل اطمینان به کار رود. نتایج این مطالعه به صورت کلی نشان می دهد که از کربن پوست بادام فعال شده با ذرات مغناطیسی آهن می توان به عنوان یک جاذب موثر و ارزان قیمت جهت حذف نیترات استفاده کرد.

تشکر و قدردانی:

این مقاله بخشی از طرح مصوب دانشگاه با شماره ۲۰۵۹-۷۳-۰۱-۱۳۹۳ می باشد که نویسندگان مراتب تقدیر خود را از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد و همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت اعلام می نمایند.

منابع:

1. Ayyasamy P, Rajakumar S, Sathishkumar M, Swaminathan K, Shanthi K, Lakshmanaperumalsamy P, et al. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes. Desalination. 2009; 242(1): 286-96.
2. Mukherjee R, De S. Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile-alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane. J Membr Sci. 2014; 466: 281-92.
3. Srivastav A, Singh P, Weng C, Sharma Y. Novel adsorbent hydrous bismuth oxide for the removal of nitrate from aqueous solutions. J Hazard Toxic Radioact Waste. 2014; 19(2).
4. Malakootian M, Yaghmaeian K, Taher Goorabi M. Evaluation of removal efficiency of nitrate in drinking water using iron nano- particles and to determine the optimal conditions. J School Health, Yazd. 2012; 2(1): 35-44.
5. Ghanbari F, Moradi M, Mohseni-Bandpei A, Gohari F, Abkenar TM, Aghayani E. Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study. J Environ Sci Technol. 2014; 11(6): 1653-60.

6. Schoeman J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*. 2003; 155(1): 15-26.
7. Hell F, Lahnsteiner J, Frischherz H, Baumgartner G. Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal. *Desalination*. 1998; 117(1): 173-80.
8. Ensie B, Samad S. Removal of nitrate from drinking water using nano SiO₂-FeOOH-Fe core-shell. *Desalination*. 2014; 347: 1-9.
9. Chatterjee S, Woo SH. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *J Hazard Mater*. 2009; 164(2-3): 1012-8.
10. Raftari H, Moazami H, Ganjidoust H, Ayati B. Effects of natural absorbents on copper and lead removal. *J Environ Sci Technol*. 2011; 8(3): 97-108.
11. Nasiri J, Gholami A, Panahpour E. The application of iron nano particles for cadmium elimination of water resources. *Antesis J*. 2013; 1(3): 98-102.
12. Xi Y, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron—a SEM, TEM and XPS study. *Mater Res Bull*. 2010; 45(10): 1361-7.
13. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J Hazard Mater*. 2011; 186(1): 458-65.
14. Azizi J, Yazdani S. Investigation stability income of export date of Iran. *J Agric Sci*. 2007; 13(1): 1-19.
15. Mishra S, Bhattacharya J. Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. *Malaysian J Chem*. 2007; 9(1): 51-9.
16. Alsewailem F, Binkhder Y. Preparation and characterization of polymer/date pits composites. *J Reinf Plast Compos*. 2010; 29(11): 1743-9.
17. Mane S, Vanjara A, Sawant M. Removal of phenol from wastewater using date seed carbon. *J Chin Chem Soc*. 2005; 52(6): 1117-22.
18. Hosseinzadeh E, Zare M, Torabi E, Rahimi S, Shokouhi R. Sodium alginate magnetic beads for removal of acid cyanine 5R from aqueous solution. *Bimont J Hormozgan Univ Med Sci*. 2012; 16(2): 101-11.
19. Zhu HY, Fu YQ, Jiang R, Yao J, Xiao L, Zeng GM. Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution. *Bioresour Technol*. 2012; 105:24-30.
20. Sadani M, Gholami M, Ghadiri S, Shoja4 E, Abouee Mehrizi E. Investigating the isotherm and kinetics of lead and cadmium absorption from leachate of waste materials by natural sorbents. *Health Syst Res*. 2013; 9(10): 1094-107.
21. Bansode R, Lasso J, Marshall W, Rao R, Portier R. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresour Technol*. 2003; 90(2): 175-84.
22. Bulut Y, Tez Z. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J Hazard Mater*. 2007; 149(1): 35-41.
23. Mohan D, Sarswat A, Singh V, Alexandre-Franco M, Pittman C. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chem Eng J*. 2011; 172(2): 1111-25.
24. ThomasKlasson K, Ledbetter C, Wartelle L, Lingle S. Feasibility of dibromochloropropane (DBCP) and trichloroethylene (TCE) adsorption onto activated carbons made from nut shells of different almond varieties. *Ind Crops Prod*. 2010; 31(2): 261-5.
25. Hosseini S, Kholghi M, Ataieashtiani B, Bagherimohaghghi M. Laboratory investigation of nitrat reduction in water using fe/cu nanoparticles. *J water Soil*. 2011; 25: 94-103.
26. Saidi M, Pajooeshfar S. Survey phenol uptake from contaminated water using activated carbon and carbon-shells almonds and walnuts. *J Environ Sci Technol*. 2008; 10(4): 219-31.

27. Crini G, Badot P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Poly Sci*. 2008; 33(4): 399-447.
28. Kholghi S, Badii K, Ahmadi S. Bio-sorption isotherm and kinetic study of Acid Red 14 from aqueous solution by using *Azolla A. Filiculodes*. *J Color Sci Technol*. 2013; (6): 337-46.
29. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, Issa AA, Khraisheh MA, Walker GM. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Res*. 2006; 40(14): 2645-58.
30. Zheng H, Wang Y, Zheng Y, Zhang H, Liang S, Long M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite. *Chem Eng J*. 2008; 143(1): 117-23.
31. Nunell GV, Fernandez ME, Bonelli PR, Cukierman AL. Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. *J Colloid Interface Sci*. 2015; 440: 102-8.
32. Rezaei Kalantry R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Kakavandi B, Gholizadeh A, Azari A. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. *Desalin Water Treat*. 2015; (ahead-of-print): 1-12.
33. Leyva-Ramos R, Diaz-Flores P, Aragon-Piña A, Mendoza-Barron J, Guerrero-Coronado R. Adsorption of cadmium (II) from an aqueous solution onto activated carbon cloth. *Sep Sci Technol*. 2005; 40(10): 2079-94.
34. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles. *J Hazard Mater*. 2008; 160(2-3): 643-7.
35. Alfa-Sika M, Liu F, Chen H. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solutions using activated charcoal. *J Soil Sci Environ Manage*. 2010; 1(3): 55-62.
36. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chem Eng J*. 2010; 163(3): 317-23.
37. Gatkash M, Younesi H, Shahbazi A. Nitrate removal from aqueous solution using nanoporous MCM-41 Silica adsorbent functionalized with diamine group. *Water Wastewater*. 2011; (1): 69-76.
38. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iran J Health Environ*. 2014; 7(1): 21-34.
39. Naseri S, Heibati B, Asadi A, Gholestani Far H, Dargahi A. Performance evaluation of modified pumice on removal nitrate from aqueous solution: Kinetic studies and adsorption isotherm. *J School Health, Yazd*. 2013; 12(1): 143-54.
40. Chatterjee S, Lee DS, Lee MW, Woo SH. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *J Hazard Mater*. 2009; 166(1): 508-13.
41. Safdari M, Qhaneian M, Ehrampoush M, Babaee A, Emamjomeh M, Zareii S. Study of efficacy of date kernel ash on removal of nitrate from aqueous solutions (isothermic and kinetic study). *J Shahrekord Univ Med Sci*. 2015; 16(6): 48-56.

Evaluation of almond shells magnetized by iron nano-particles for nitrate removal from aqueous solution: Study of adsorption isotherm

Arbabi M¹, Hemati S^{1*}, Raygan S², Sedehi M³, Khodabakhshi A¹, Fadaei A¹

¹Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ²Metadology Dept., Tehran University, Tehran, I.R. Iran; ³Epidemiology and Biostatistics Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 17/May/2015 Accepted: 3/Sept/2015

Background and aims: One of the most common environmental pollutants to groundwater and surface water is nitrates. High nitrate levels in drinking water cause diseases such as methemoglobinemia in children, gastric cancer and abortions. This study aimed to investigate the absorption isotherm of almond shell carbon activated with the magnetic nanoparticles to reduce nitrate in aqueous environments.

Methods: In this experimental study, morphology of synthesized adsorbent was analyzed using FESEM and BET techniques. The effective parameters on nitrate ion absorption process such as pH (4-8), the amount of adsorbent (0.25-1 g/L), the initial concentration of nitrate ions (25-400 mg/L) and contact time (20-100 min) were investigated. In this research, Taguchi method was applied for determining the sample size and statistical analysis.

Results: Findings of FESEM and BET techniques confirmed that magnetic nanoparticles size and specific surface area in the synthesized adsorbent were 23-27 nm and 105.48 m²/g, respectively. At optimal pH4 and equilibrium time of 20 min, absorption efficiency increased with adsorbent increase by 1 g/L and reduction in the initial concentration of nitrate ions (85.86±4.6). The results of adsorption equilibrium isotherms showed that nitrate absorption process follows the Langmuir isotherm (R²=0.924).

Conclusion: The almond shell activated with iron nanoparticles has a good ability to remove nitrate ions from aqueous solutions. So, use of this relatively easy and simple technology is an effective step in removing nitrate from water.

Keywords: Adsorption, Almond, Adsorption isotherm, Magnetite nanoparticles, Nitrate.

Cite this article as: Arbabi M, Hemati S, Raygan S, Sedehi M, Khodabakhshi A, Fadaei A. Evaluation of almond shells magnetized by iron nano-particles for nitrate removal from Aqueous Solution: study of adsorption isotherm. J Shahrekord Univ Med Sci. 2016; 17(6): 92-102.

***Corresponding author:**

Environmental Health Engineering Dept., Shahrekord University Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; Tel: 00989370492775, E-mail: marbabi47@yahoo.com